Die Kinetik und Photochemie des Bromphosgens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

Von

Paul Bergmann

aus Berlin

Tag der Promotion: 15. Feb. 1932

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Leipzig 1931

120

Referenten: Prof. Dr. M. Bodenstein
Hofrat Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus der „Zeitschrift für physikalische Chemie", Abteilung B,
Band 13, Seite 269—284.

Meinen Eltern gewidmet

Inhalt.

	Seite
I. Einleitung	1
II. Das thermische Gleichgewicht $CO + Br_2 \rightleftarrows COBr_2$	1
III. Die Lichtreaktion	4
1. Experimentelles	4
a) Die Apparatur	4
b) Die Herstellung der Gase	4
2. Die Systeme $CO + Br_2 +$ Licht und $CO + Br_2 + O_2 +$ Licht	5
3. Das System $COBr_2 + Br_2 +$ Licht	6
4. Das Adsorptionsspektrum des Bromphosgens	6
5. Der photochemische Zerfall des Bromphosgens	7
a) Ungefiltertes Quecksilberlicht	7
b) Versuche mit Chlorfilter	8
c) Versuche mit Zusatzgasen	9
d) Der Temperaturkoeffizient	11
e) Die Quantenausbeute	11
IV. Diskussion der Ergebnisse	13
V. Zusammenfassung	15

Einleitung.

Der thermische Zerfall des Bromphosgens ist von LENHER und SCHUMACHER[1]) eingehend untersucht worden. Es hatte sich gezeigt, dass das reine Bromphosgen relativ beständig ist, dass erst bei höheren Temperaturen ($T > 150°$ C) ein merklicher Zerfall einsetzt, der dann bei etwa 200° C mit bequem messbarer Geschwindigkeit vonstatten geht. Der Zerfall, der nach einer Reaktion der ersten Ordnung verläuft, ist eine Wandreaktion, die durch organische Fremdsubstanzen, insbesondere durch Fettdämpfe stark katalysiert wird[2]).

Im folgenden soll das thermische Gleichgewicht des Bromphosgens, sein Spektrum und die Systeme $CO + Br_2 +$ Licht und $COBr_2$ + Zusatzgase + Licht untersucht werden.

Das thermische Gleichgewicht $CO + Br_2 = COBr_2$.

Aus den kinetischen Versuchen hatte sich ergeben, dass bei hoher Temperatur das Gleichgewicht zu weit nach der Zerfallsseite liegt, um Messungen hierüber anstellen zu können, infolgedessen sollte bei mittlerer Temperatur (20° bis 100° C) gearbeitet werden, wo dann allerdings die unkatalysierte Reaktion nur sehr langsam vonstatten geht[3]).

Die Versuche sollten in der Weise durchgeführt werden, dass kleine Gefässe (25 bis 30 cm^3 Inhalt, etwa 12 mm Durchmesser) mit

[1]) S. LENHER und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit. [2]) E. H. REERINK, Rec. Trav. chim. **47**, 989. 1928. [3]) Siehe auch M. TRAUTZ, Z. Elektrochem. **21**, 340. 1915. E. H. REERINK, loc. cit.

bestimmtem Gehalt an Brom und Kohlenoxyd auf Temperaturen zwischen 20° und 100° C gehalten und von Zeit zu Zeit analysiert werden sollten. Ein Teil der Gefässe sollte solange auf konstanter Temperatur gehalten werden, bis die aus den Analysenresultaten berechneten Gleichgewichtskonstanten sich zeitunabhängig zeigten, man also annehmen konnte, dass sich das Gleichgewicht eingestellt hatte.

Es wurde zunächst eine Reihe von Versuchen in der Weise ausgeführt, dass gereinigtes Kohlenoxyd durch flüssiges Brom perlte, das auf 10° C gehalten wurde, und dann durch ein System von aneinandergeschmolzenen zylindrischen Röhren strömte, die kapillare Ansätze besassen. Die Röhren wurden, nachdem das Kohlenoxyd-Bromgemisch genügend lange durchgeströmt war, abgeschmolzen und in Thermostaten von 20°, 50°, 75° und 100° C gebracht. Aus den mit den Analysendaten berechneten Gleichgewichtskonstanten ergaben sich für die Bildungswärme des Bromphosgens Werte zwischen 1000 und 2500 cal. Die Werte sollen nicht näher angegeben werden, da die Analysenmethode nicht sehr genau war. Es wurden nämlich die abgeschmolzenen Reaktionsrohre zunächst in flüssige Luft getaucht, dann unter Jodkaliumlösung geöffnet, das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{100}$ norm. Natriumthiosulfatlösung titriert, dann die Kohlensäure weggekocht und die durch Hydrolyse des Bromphosgens gebildete Bromwasserstoffsäure mit $^1/_{100}$ norm. Barytlauge titriert. Die Bestimmung der sehr kleinen Bromwasserstoffsäuremengen neben grossen Mengen von Tetrathionat scheint aber nicht sehr genau zu sein. Auf jeden Fall streuten die erhaltenen Werte stark.

Es wurde infolgedessen eine Serie neuer Versuche angesetzt, bei denen eine andere Analysenmethode angewandt wurde. Die Füllung der Reaktionsgefässe geschah auf eine etwas bequemere Weise wie früher, sie wurden nämlich an der Apparatur gefüllt, die später bei den photochemischen Versuchen benutzt wurde. An Stelle des Reaktionsgefässes dort wurde ein Rohr gesetzt, an das durch kapillare T-Stücke 30 kleine Zylinderröhren angesetzt waren. Das ganze System wurde mit einer Hochvakuumpumpe evakuiert und mit einem vorher hergestellten Brom-Kohlenoxydgemisch gefüllt. (Eine grosse Kugel war mit Brom und Kohlenoxyd von bestimmtem Druck, der am Quarzmanometer abgelesen wurde, gefüllt worden.) Die Röhren wurden dann in einen Wasserthermostaten gebracht und abgeschmolzen. Ein Teil von ihnen wurde dann auf 20°, ein anderer auf 50° und der Rest auf 100° C gehalten.

Es wurde nunmehr die folgende Analysenmethode benutzt. Zunächst wurde, ebenso wie vorher angegeben, der Gefässinhalt in Jodkaliumlösung aufgenommen, das ausgeschiedene Jod aber wurde nunmehr mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Es wurde ein Überschuss von $^1/_{100}$ norm. Thiosulfat zugegeben und dann mit $^1/_{100}$ norm. Jodlösung zurücktitriert. Die ursprüngliche, vom Jod befreite Lösung wurde $^1/_2$ Stunde gekocht und schnell abgekühlt. Darauf wurde die Bromwasserstoffsäure mit $^1/_{100}$ norm. Barytlauge titriert (Phenolphthalein als Indicator). Die Analysenresultate waren nunmehr gut reproduzierbar. Das Volumen der Gefässe wurde durch Auswiegen mit Wasser bestimmt. Die Tabelle 1 gibt die Resultate wieder.

Es bedeuten: p_{Br_2} den Druck von Brom in Millimeter Quecksilber bei 0° C, p_{COBr_2} den vom Bromphosgen, beide nach der Zeit t in Tagen, p_{Anf} ist der Anfangsdruck von Brom und Kohlenoxyd, der nach dem Füllen am Quarzmanometer abgelesen wurde.

Tabelle 1.

t	p_{Br_2} (0° C)	p_{COBr_2}	$p_{\text{Anf } CO+Br_2}$	$K_c \cdot 10^4$	
		20° C			
68	56·1	3·5		1·75	
80	55·7	3·7	419·7	1·86	$1{\cdot}77 \cdot 10^{-4}$
81	55·7	3·4		1·71	
		50° C			
29	43·0	2·1		1·31	
32	43·0	2·6		1·63	
34	43·5	2·7		1·68	
34	43·9	2·5	419·7	1·54	$1{\cdot}50 \cdot 10^{-4}$
40	42·7	2·2		1·38	
40	43·2	2·3		1·44	
		100° C			
19	45·6	2·0		1·19	
21	43·0	1·9	419·7	1·19	
21	43·3	2·0		1·24	$1{\cdot}21 \cdot 10^{-4}$
27	43·8	2·0		1·23	

$$Q_v = 4{\cdot}571 \frac{\log 1{\cdot}77 - \log 1{\cdot}50}{30} \cdot 323 \cdot 293 = 1040$$

$$Q_{v_2} = 4{\cdot}571 \frac{\log 1{\cdot}50 - \log 1{\cdot}21}{50} \cdot 373 \cdot 323 = 1030$$

$$Q_v = 1035 \pm 100 \text{ cal.}$$

Aus den Werten für K_c errechnet man für Q einen Wert von **1035 ± 100 cal.**

Dieser Wert stimmt mit dem von REERINK[1]) gefundenen von 1800 cal einigermassen gut überein. TRAUTZ[2]) hatte für die Bildungswärme 3000 cal angegeben.

Die Lichtreaktion.

Experimentelles.

Die verschiedenen, während der Untersuchung benutzten Apparaturen glichen im wesentlichen der folgenden. Ein zylindrisches Reaktionsgefäss aus Quarz (9·1 cm lang, 6·1 cm Durchmesser) mit planen angeschmolzenen Wänden war durch eine Quarzkapillare und T-Stück mit einem Quarzspiralmanometer und einem Glasventil[3]) verbunden. Von diesem Ventil aus ging ein System von Glasleitungen zu den Vorratsgefässen der verschiedenen Reaktionspartner und zu den Pumpen. An Stelle der Hähne, die in Berührung mit irgendeinem der Reaktionsteilnehmer kamen, wurden Glasventile gesetzt. Das Reaktionsgefäss befand sich in einem Wasserthermostaten. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe von Heraeus, die in „end on"-Stellung benutzt wurde. Zwischen Reaktionsgefäss und Lampe wurden je nach Bedarf Filter und Blenden eingeschaltet.

Die Versuche wurden stets so ausgeführt, dass zunächst das Reaktionsgefäss mit der Diffusionspumpe evakuiert wurde und dann die einzelnen Gase eingelassen wurden. Da Bildung bzw. Zerfall des Bromphosgens unter Druckänderung verlaufen, wurde der Fortgang der Reaktion manometrisch verfolgt. Die Ablesungen wurden stets im Dunkeln gemacht.

Herstellung der Gase.

Das Bromphosgen wurde nach einer früher ausgearbeiteten Methode durch Destillation von Tetrabrommethan mit Schwefelsäure dargestellt[4]). Es wurde immer mehrere Male bei tiefer Temperatur unter Pumpen destilliert. Es hatte sich nämlich bei der Aufnahme des Spektrums gezeigt, dass leicht Schwefeldioxyd (von der Schwefelsäuredestillation herrührend) gelöst zurückblieb. Selbst kleine Mengen von Schwefeldioxyd lassen sich aber leicht spektroskopisch nachweisen.

Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure und Schwefelsäure hergestellt, in der üblichen Weise gereinigt und in einem Schwefelsäure-

---

[1]) E. H. REERINK, loc. cit. [2]) M. TRAUTZ, loc. cit. [3]) M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. (B) 7, 387. 1930. [4]) H.-J. SCHUMACHER und S. LENHER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 8, 1671. 1928.

gasometer aufbewahrt. Das Brom war reinstes Brom von Kahlbaum. Es wurde bei tiefer Temperatur in das Vorratsgefäss destilliert. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch dargestellt, wie in früheren Arbeiten beschrieben, gereinigt und über Schwefelsäure aufgefangen. Der Stickstoff wurde einer Bombe entnommen, durch einen Kupferoxydverbrennungsofen geleitet, getrocknet und ebenfalls über Schwefelsäure aufbewahrt.

Die Systeme $CO + Br_2 +$ Licht und $CO + Br_2 + O_2 +$ Licht[1]).

Es war an früherer Stelle[2]) angegeben worden, dass sich das thermische Gleichgewicht $CO + Br_2 \rightleftarrows COBr_2$ im Licht schneller einstellt als im Dunkeln. Da zu vermuten war, dass diese Angaben durch katalytische Einflüsse der Gefässe gefälscht waren, sollten die gleichen Versuche in „reinen" Gefässen wiederholt werden[3]). Es wurden Versuche zwischen 10° und 73° C gemacht, und zwar wurde gefiltertes (Uviolglas, Bleiglas und Uviolblauglas) und ungefiltertes Quecksilberlicht verwendet. Es war jedoch auch nach Belichtungszeiten von 20 Stunden in keinem Falle möglich, in dem Kohlenoxyd-Bromgemisch eine Druckabnahme festzustellen. Es wäre nun denkbar, dass sich momentan beim Einlassen Bromphosgen gebildet hätte. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass dies nicht der Fall war, und zwar auf folgende Weise. Es wurde das Brom nach dem Einlassen in einem kleinen Ansatz, der zu diesem Zweck an das Reaktionsgefäss angesetzt wurde, ausgefroren, dann das Kohlenoxyd eingelassen und das Brom verdampft. Der gemessene Druck des Gemisches stimmte innerhalb der Fehlergrenzen (1 bis 2 mm) mit dem berechneten Druck überein. (Die tiefe Temperatur vom Ansatz während des Einlassens des Kohlenoxyds war natürlich einkorrigiert worden.) Aus der Gleichgewichtskonstante war für 100 mm Brom und 500 mm Kohlenoxyd eine Druckabnahme von etwa 8 mm zu erwarten.

Man hat also das Resultat, dass bei Temperaturen unter 100° C weder angeregte Brommoleküle noch Bromatome mit Kohlenoxyd in messbarer Weise Bromphosgen bilden.

---

[1]) Ein Teil dieser Versuche und der späteren Vorversuche wurden im Sommer 1928 von Prof. Tantzoff (Tomsk) ausgeführt. [2]) M. Trautz, loc. cit. S. Lenher und H.-J. Schumacher, loc. cit. [3]) Ein Gefäss wurde als rein bezeichnet, wenn etwa 200 mm Bromphosgen bei gewöhnlicher Temperatur auch nach 24 Stunden noch keinen Zerfall zeigten.

Um festzustellen, ob es eine durch Brom sensibilisierte Kohlensäurebildung gibt, etwa analog der durch Chlor sensibilisierten[1]), wurden ähnliche Versuche, wie oben angegeben, nur mit Sauerstoffzusatz gemacht. Es wurde zwischen 20° und 250° C gearbeitet[2]) und auch Licht verschiedener Wellenlänge benutzt. In keinem Falle liess sich irgendwelche Kohlensäurebildung feststellen[3]).

Das System $COBr_2 + Br_2 +$ Licht ($\lambda > 3500$ Å).

Es sollte festgestellt werden, ob es einen durch belichtetes Brom sensibilisierten Bromphosgenzerfall gab. Zu diesem Zweck wurden Bromphosgen-Bromgemische mit Licht, das im Bandengebiet vom Brom absorbiert wurde, und mit solchem kürzerer Wellenlänge bestrahlt. (Das Licht war jedoch immer noch langwellig genug, dass es nicht vom Bromphosgen absorbiert werden konnte.) In keinem Falle gab es eine Druckänderung. Es gibt also keinen durch Brom oder Bromatome sensibilisierten Bromphosgenzerfall.

Das Absorptionsspektrum des Bromphosgens.

Bromphosgen ist bekanntlich farblos. Eine Aufnahme des Gases mit einem Glasspektrographen (Dreiprismenapparat von Steinheil, München, Lichtquelle eine Wolframpunktlampe) zeigte dementsprechend auch keine Absorption.

Es wurden sodann einige Aufnahmen mit einem Quarzspektrographen (Steinheil, München) gemacht, wobei als Lichtquelle eine Quecksilber- oder Wasserstofflampe diente. Es wurden Bromphosgendrucke von 10 bis 100 mm Quecksilber benutzt, bei einer Schichtdicke von 90 mm (Quarzgefäss mit planen Stirnflächen). Die Aufnahmen zeigten, dass bei etwa 3200 Å eine kontinuierliche Absorption einsetzt, die ziemlich stark ansteigt und bei 2100 Å noch nicht aufhört. Das Einsetzen der Absorption wird durch die Photometerkurve (Fig. 1) veranschaulicht. Die Photometerkurve stellt die Absorption von 50 mm Bromphosgen bei 90 mm Schichtdicke dar. Bereits 20 mm Bromphosgen absorbieren bei dieser Schichtdicke unterhalb von 2800 Å

---

[1]) H.-J. Schumacher, Z. physikal. Ch. **129**, 241. 1927. H.-J. Schumacher und G. Stieger, Z. physikal. Ch. (B) **13**, 169. 1931. [2]) Die Versuche wurden gemeinsam mit Dr. Jost in seiner Apparatur gemacht, in der er die photochemische HBr-Bildung untersuchte (Z. physikal. Ch. (B) **3**, 95. 1929). Diese Apparatur gestattete es, das Reaktionsgefäss auf beliebige Temperaturen zu bringen. [3]) Siehe auch Livingstone, J. physical Chem. **34**, 2121. 1930.

nahezu vollständig. Für einige Wellenlängen wurde die Absorption direkt gemessen. Die einzelnen Linien wurden mit einem Quarzmonochromator ausgefiltert. Die Energie wurde mit einer Flächenthermosäule gemessen. Die Schichtdicke betrug 90 mm, die Messungen sind bis auf 5 bis 10 % genau. Die Tabelle 2 gibt die Resultate wieder.

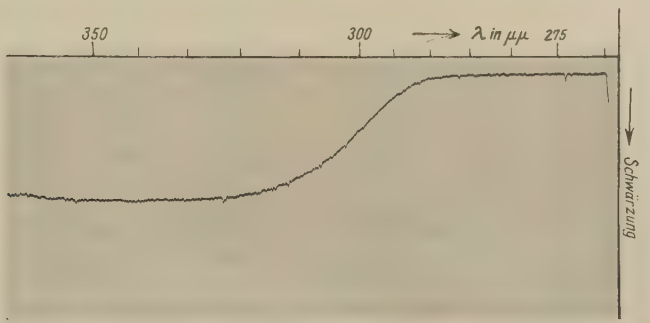

Fig. 1. Photometerkurve von 50 mm $COBr_2$, 90 mm Schichtdicke, Wasserstofflampe als Lichtquelle.

Tabelle 2.

λ in Å	Absorbiertes Licht in Prozenten	
	12 mm $COBr_2$	98 mm $COBr_2$
2480	87	—
2537	90	100
2660	80	100
2810	83	100
3030	0	25
3130	0	20

Der Photochemische Zerfall des Bromphosgens.

Ungefiltertes Quecksilberlicht.

Es wurde zunächst eine Anzahl von Versuchen gemacht, bei denen mit dem gesamten ungefilterten Quecksilberlicht eingestrahlt wurde. Die Versuche waren gut reproduzierbar. Die Zerfallsgeschwindigkeit ist bis zu einem Druck von etwa 50 mm Bromphosgen annähernd konstant, um dann zunächst langsam und schliesslich schneller abzusinken. Dieser Abfall mit Abnahme der Bromphosgenkonzentration ist ohne weiteres durch nicht mehr vollständige Absorption des wirksamen Lichts durch Bromphosgen zu deuten.

In den folgenden Versuchen bedeutet: P_{COBr_2} den Anfangsdruck von Bromphosgen, P_{total} den Gesamtdruck, beides in Millimeter Queck-

silber bei Versuchstemperatur, Δp die Druckänderung während der Zeit Δt, t die Zeit in Minuten und T die Temperatur in Grad Celsius.

Versuch 1. $P_{COBr_2} = 106{\cdot}5$ mm. $T = 15{\cdot}7°$ C. Kein Filter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
106·5	—	—	—
114·0	7·5	60·0	0·125
121·5	7·5	60·0	0·125
128·0	7·5	60·0	0·125
135·0	7·0	60·0	0·116
142·0	7·0	60·0	0·116
148·0	6·0	60·0	0·100
208·5	60·5	925·0	0·065
209·0	0·5	60·0	0·008

Versuch 2. $P_{COBr_2} = 107{\cdot}5$ mm. $T = 15{\cdot}6°$ C. Kein Filter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
107·5	—	—	—
117·5	10·0	86·0	0·116
123·5	6·0	60·0	0·100
129·0	5·5	60·0	0·091
135·5	6·5	60·0	0·108
160·5	25·0	240·0	0·102
165·5	5·0	60·0	0·083
206·5	41·0	575·0	0·071
209·0	2·5	90·0	0·027
211·0	2·0	90·0	0·022
212·0	1·0	90·0	0·011

Versuche mit Chlorfilter.

Im folgenden wurde stets mit Licht gearbeitet, das ein Chlorfilter passiert hatte. Das Chlorfilter war ein 10 cm langes Quarzgefäss mit planen Wänden, das mit Chlor von Atmosphärendruck gefüllt war. Das Filter lässt, abgesehen vom Sichtbaren und vom Rot, nur die Quecksilberlinien zwischen 2350 und 2650 Å durch[1]). Da dieses Licht sehr stark vom Bromphosgen absorbiert wird und Brom in diesem

Versuch 5. $P_{COBr_2} = 101{\cdot}0$ mm. $T = 15{\cdot}3°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta}$
101·0	—	—	—
107·0	6·0	90·0	0·066
113·5	6·5	90·0	0·072
120·0	6·5	90·0	0·072
126·5	6·5	90·0	0·072
133·0	6·5	90·0	0·072
139·5	6·5	90·0	0·072
147·0	8·5	120·0	0·071
161·5	14·5	210·0	0·071
168·0	6·5	90·0	0·072
174·0	6·0	90·0	0·066
185·0	11·0	180·0	0·061
190·0	5·0	90·0	0·055
193·5	3·5	90·0	0·038

[1]) Oldenberg, Z. Physik **29**, 328. 1924.

Versuch 7. $P_{COBr_2} = 51{\cdot}5$ mm.
$T = 14{\cdot}5°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
51·5	—	—	—
58·0	6·5	90·0	0·072
70·5	12·5	180·0	0·069
76·5	6·0	90·0	0·066
77·5	1·0	15·0	0·066
84·0	6·5	105·0	0·061
89·5	5·5	90·0	0·061
94·5	5·0	90·0	0·055

Versuch 8. $P_{COBr_2} = 51{\cdot}5$ mm.
$T = 15{\cdot}5°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
51·5	—	—	—
58·0	6·5	90·0	0·072
64·0	6·0	90·0	0·066
70·5	6·5	90·0	0·072
76·5	6·0	90·0	0·066
82·5	6·0	90·0	0·066
88·5	6·0	110·0	0·054

Gebiet[1]) kaum absorbiert, so war bis herab zu Drucken von etwa 20 mm Bromphosgen eine konstante Geschwindigkeit zu erwarten.

Die Versuche zeigen, dass unabhängig vom Anfangsdruck die Geschwindigkeit bis herab zu etwa 15 mm Bromphosgen konstant ist. Die Reaktion ist also nullter Ordnung, solange man mit Totalabsorption rechnen kann.

Versuche mit Zusatzgasen, Kohlenoxyd, Brom, Stickstoff.

Um zu zeigen, dass die Reaktion tatsächlich nur proportional dem absorbierten Licht verläuft, wurden Fremdgase zugesetzt, und zwar einmal die bei der Reaktion entstehenden Zersetzungsprodukte Kohlenoxyd und Brom, dann als indifferentes Gas Stickstoff. Bei den folgenden Versuchen wurden die Zusatzgase vor dem Belichten zugegeben.

Versuch 9.

$P_{COBr_2} = 99{\cdot}5$ mm. $P_{CO} = 212{\cdot}0$ mm. $T = 14{\cdot}6°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
311·5	—	—	—
317·0	5·5	90·0	0·061
323·0	6·0	90·0	0·066
329·0	6·0	90·0	0·066
335·0	6·0	90·0	0·066
347·0	12·0	180·0	0·066
360·0	13·0	180·0	0·072
366·0	6·0	90·0	0·066
399·0	33·0	540·0	0·061

[1]) A. Coehn und K. Stuckardt, Z. physikal. Ch. **91**, 737. 1916.

Versuch 11. $P_{COBr_2} = 99{\cdot}5$ mm. $P_{N_2} = 203{\cdot}5$ mm. $T = 14{\cdot}5°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
303·0	—	—	—
308·0	5·0	90·0	0·055
314·0	6·0	90·0	0·066
320·0	6·0	90·0	0·066
332·0	12·0	180·0	0·066
342·0	10·0	150·0	0·066

Versuch 14. $P_{COBr_2} = 100{\cdot}0$ mm. $P_{Br_2} = 30{\cdot}0$ mm. $T = 14{\cdot}3°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
130·0	—	—	—
142·0	12·0	180·0	0·066
148·0	6·0	90·0	0·066
153·5	5·5	90·0	0·061

In den kommenden Versuchen wurde zunächst der Zerfall des Bromphosgens ohne Fremdgase gemessen, dann wurden diese zugegeben und weiterbelichtet. (Bei den Versuchen 20 und 21 war eine andere Lampe in etwas anderer Stellung benutzt worden.)

Versuch 16. $P_{COBr_2} = 99{\cdot}0$ mm. $T = 13{\cdot}6°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
99·0	—	—	—
103·0	4·0	60·0	0·066
107·0	4·0	60·0	0·066
111·5	4·5	60·0	0·075
Es wurden 206·0 mm *CO* zugesetzt.			
317·5	—	—	—
321·5	4·0	60·0	0·066
325·5	4·0	60·0	0·066
330·5	5·0	60·0	0·083

Versuch 17. $P_{COBr_2} = 99{\cdot}0$ mm. $T = 13{\cdot}4°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
99·0	—	—	—
104·0	5·0	60·0	0·083
110·0	6·0	72·0	0·083
115·0	5·0	60·0	0·083
Es wurden 189·5 mm N_2 zugesetzt.			
304·5	—	—	—
309·5	5·0	60·0	0·083
314·5	5·0	60·0	0·083
319·5	5·0	60·0	0·083

Versuch 20. $P_{COBr_2} = 62{\cdot}5$ mm. $T = 12{\cdot}0°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
62·5	—	—	—
64·5	2·0	60·0	0·033
66·0	1·5	45·0	0·033
68·0	2·0	60·0	0·033
70·0	2·0	60·0	0·033
Es wurden 20·0 mm Br_2 zugegeben.			
90·0	—	—	—
92·0	2·0	60·0	0·033
94·0	2·0	60·0	0·033
96·0	2·0	60·0	0·033

Versuch 21. $P_{COBr_2} = 63{\cdot}0$ mm. $T = 11{\cdot}4°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
63·0	—	—	—
65·0	2·0	60·0	0·033
67·0	2·0	60·0	0·033
69·0	2·0	60·0	0·033
Es wurden 49 mm Br_2 zugesetzt.			
118·0	—	—	—
120·0	2·0	60·0	0·033
122·0	2·0	60·0	0·033
123·5	1·5	60·0	0·025

Wie die Versuche übereinstimmend zeigen, sind nichtabsorbierende Fremdgase ohne jeden Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit.

Der Temperaturkoeffizient.

Zwecks Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden zwei Versuche bei 37° C ausgeführt. Die Versuche 20 und 21 sind mit den folgenden vergleichbar.

Versuch 22. $P_{COBr_2} = 83{\cdot}5$ mm. $T = 37{\cdot}0°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
83·5	—	—	—
87·5	2·0	60·0	0·033
89·5	2·0	60·0	0·033
91·5	2·0	60·0	0·033
93·5	2·0	60·0	0·033

Versuch 23. $P_{COBr_2} = 82{\cdot}0$ mm. $T = 37{\cdot}0°$ C. Chlorfilter.

P_{total}	Δp	Δt	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
82·0	—	—	—
84·0	2·0	60·0	0·033
86·0	2·0	60·0	0·033
88·0	2·0	60·0	0·033
Es wurde auf 11·6° C abgekühlt.			
81·0	—	—	—
83·0	2·0	60·0	0·033
85·0	2·0	60·0	0·033

Der Temperaturkoeffizient beträgt hiernach zwischen 10° und 40° C sehr genau 1·0.

Bestimmung der Quantenausbeute.

Zur Bestimmung der Quantenausbeute wurden kleine Quarzgefässe von quadratischem Querschnitt (12 × 12 mm) und planparallelen Seitenflächen von den Dimensionen 12 × 60 mm (Inhalt etwa 6 cm^3), die oben und unten kapillare Ansätze besassen, mit Bromphosgen gefüllt und dann mit monochromatischem Licht belichtet.

Die Füllung geschah in der Weise, dass in der früher angegebenen Apparatur an Stelle des Reaktionsgefässes ein Quarzrohr gesetzt wurde, an das mittels kapillarer T-Stücke die kleinen Gefässe angesetzt wurden. Diese tauchten zusammen in ein Wasserbad von Zimmertemperatur. Sie wurden evakuiert und dann mit Bromphosgen gefüllt, dessen Druck am Quarzmanometer abgelesen wurde. Darauf wurden die Gefässe einzeln abgeschmolzen. Beim Abschmelzen zerfiel zwar ein Teil des Bromphosgens, es konnte jedoch nicht mit flüssiger Luft ausgefroren werden, da sonst mit einer ungleichen Füllung der einzelnen Gefässe zu rechnen war.

Die Gefässe wurden sodann unter einen Quarzmonochromator gebracht, dessen Licht in Streifenform so abgeblendet war, dass es vollständig durch das Quarzgefäss treten musste. Es wurde mit 2537 Å belichtet. Die Intensität wurde mit einer Flächenthermosäule gemessen, die elektrisch geeicht war. Die Ausschläge wurden mit einem Fernrohr an einem Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun abgelesen. Es wurde das Licht gemessen, das durch das leere Gefäss und das gefüllte trat, und zwar zu Beginn und gegen Ende der Belichtungszeit. Gerechnet wurde mit dem Mittelwert beider Ablesungen. Das bei der Reaktion entstehende Brom absorbierte nicht merklich bei der geringen Schichtdicke und den kleinen Drucken. Dies folgt bereits aus den alten Versuchen von Coehn und Stuckardt und wurde ausserdem durch Absorptionsmengen in Gefässen, die mit 20 und 50 mm Brom gefüllt waren, gezeigt. (Die Gefässe, die nicht belichtet und die nicht zur Bestimmung der Dunkelreaktion verwendet wurden, wurden in flüssiger Luft aufbewahrt.)

Nach beendeter Belichtungszeit wurden die Gefässe in flüssige Luft getaucht, dann wurde die Kapillare unter Jodkaliumlösung abgebrochen und das ausgeschiedene Jod titriert. Die ausgeschiedene Jodmenge ist dem zerfallenen Bromphosgen äquivalent. Gleichzeitig mit dem belichteten wurde stets ein ebenso behandeltes nur unbelich-

Tabelle 3.

Nr. belichtet	Nr. unbelichtet	t in Std.	I_{abs} (Galv. Ausschläge)	cm^3 $^1/_{100}$norm. Thios. (Licht- + Dunkelreaktion)	cm^3 $^1/_{100}$norm. Thios. (Dunkelreaktion)	cm^3 $^1/_{100}$norm. Thios. (Lichtreaktion)	Anzahl der in Licht gebildeten Br_2-Moleküle	Anzahl der absorbierten Quanten	Quantenausbeute
1	2	12·0	10·5	1·79	0·77	1·02	$3·09 \cdot 10^{18}$	$3·13 \cdot 10^{18}$	0·99
3	4	9·5	10·5	1·59	0·77	0·82	$2·48 \cdot 10^{18}$	$2·48 \cdot 10^{18}$	1·00
5	6	16·0	9·0	1·64	0·58	1·06	$3·21 \cdot 10^{18}$	$3·57 \cdot 10^{18}$	0·90
7	8	21·0	8·0	1·88	0·63	1·25	$3·78 \cdot 10^{18}$	$4·18 \cdot 10^{18}$	0·91
9	10	27·0	5·35	1·93	0·58	1·35	$4·08 \cdot 10^{18}$	$3·59 \cdot 10^{18}$	1·14

Gefäss 1 bis 4: 89·5 mm $Hg\ COBr_2$ bei 16·3° C Fülltemperatur.

Gefäss 5 bis 10: 77 mm $Hg\ COBr_2$ bei 21·5° C Fülltemperatur.

Anzahl der gebildeten Br_2-Moleküle $= \frac{cm^3 \cdot 10^{-5} \cdot 6·06 \cdot 10^{23}}{2}$.

Anzahl der absorbierten Quanten $= \frac{53·4 \cdot t \cdot I_{abs} \cdot \lambda}{h \cdot c}$ (t in Sekunden).

tetes Gefäss analysiert. Auf diesem Wege sollte die Dunkelreaktion und der beim Abschmelzen eintretende Zerfall eliminiert werden.

Die Bromwerte der Dunkelreaktion für die verschiedenen Gefässe der gleichen Füllung (siehe Tabelle 3) waren weitgehend gleich, unabhängig von der Zeitdauer, die sie auf Versuchstemperatur gehalten wurden. Man kann hieraus schliessen, dass die eigentliche Dunkelreaktion sehr klein und der Zerfall zum grössten Teil während des Abschmelzens eingetreten war. Die Tabelle 3 gibt die Resultate wieder. Die Bezeichungen dürften ohne weiteres klar sein.

Die elektrische Eichung hatte für 1 mm Skalenausschlag 53·4 Erg/sec ergeben.

Als Ergebnis erhält man, dass das Bromphosgen mit einer Quantenausbeute von Eins zerfällt.

Diskussion der Ergebnisse.

Das Spektrum des $COBr_2$ zeigt eine kontinuierliche Absorption, die, bei 3200 Å beginnend, sich weit in das Ultraviolette erstreckt. Innerhalb dieses Gebiets tritt also spontaner Zerfall eines jeden lichtabsorbierenden $COBr_2$-Moleküls ein. Es fragt sich nun, welcher Dissoziationsvorgang diesem Kontinuum zuzuordnen ist.

Da sich das Kontinuum nicht als Konvergenzstelle eines Schwingungsprozesses ergibt, sondern ohne vorhergehendes Bandengebiet einsetzt, so entspricht es sicher einem elektronenangeregten Zustand. Da es sich ferner weit in das Ultraviolett erstreckt, kann man, falls man eine Überlagerung mehrerer Zustände ausschliesst, annehmen, dass der Ast der Potentialkurve, nach dem die Übergänge vom Grundzustand aus erfolgen, steil verläuft.

3200 Å, der Beginn der kontinuierlichen Absorption, entspricht einer Energie von etwa 3·85 Volt oder 89 kcal. Die Bildungswärme des $COBr_2$ beträgt, wie aus den Gleichgewichtsmessungen hervorgeht, etwa 1 kcal, die Dissoziationsenergie des Broms $D_{Br_2} = 45{\cdot}2$ kcal[1]). Als Zerfallsprozesse kommen die folgenden in Frage:

$$1.\ COBr_2 + h\nu = COBr + Br,$$
$$2.\ COBr_2 + h\nu = CO + Br + Br.$$

Hierbei muss eines der Spaltprodukte Br oder $COBr$ oder auch beide angeregt sein. (Ein angeregtes CO' kommt wegen der grossen

---

[1]) H. Kuhn, Z. Physik **39**, 90. 1926.

Anregungsenergie von etwa 4·5 Volt nicht in Frage.) Die 89 kcal, die dem Einsetzen des Kontinuums entsprechen, geben einen Maximalwert für die Dissoziationsenergie des Vorgangs. Die Zerfallsprodukte besitzen ausser der Anregungsenergie sicherlich noch kinetische Energie, wie man ohne weiteres durch Aufzeichnen der Potentialkurven sieht. Möglicherweise besitzt der zurückbleibende Molekülrest auch noch Schwingungsenergie[1]).

Über den Wert der *C—Br*-Bindung im Bromphosgen ist nichts Genaues bekannt. GRIMM[2]) gibt als Mittelwert für aliphatische *C—Br*-Bindungen 59 kcal, BATES und ANDREWS[3]) geben einen Wert von 40 kcal an. Beide Werte beziehen sich auf ein Kohlenstoffatom im Grundzustand. Für vierwertigen Kohlenstoff — (^5S)-Zustand — sind die Bindungswerte höher, vielleicht um 10 bis 20 kcal[4]). Die Energiedifferenz (^3P—^5S) *C*-Atom lässt sich leider nicht genau aus den Abspaltungsarbeiten berechnen, da sich nach der Abtrennung eines Atoms gleichzeitig die Bindungsverhältnisse des Restes (seine potentielle Energie) ändern.

Die Dissoziationsvorgänge 1 und 2 sind beide energetisch möglich. (Die niedrigste Anregungsstufe des *Br* beträgt 0·454 kcal[5]), die des *COBr* ist nicht bekannt.) Im Fall 1 dissoziiert zunächst ein Bromatom ab, zurück bleibt ein angeregtes oder unangeregtes *COBr*-Molekül. Wir wissen nun, dass eine Verbindung *COBr* nicht stabil ist; denn aus *Br* und *CO* bildet sich keine Verbindung, desgleichen hatte sich beim photochemischen $COBr_2$-Zerfall keine Zwischenverbindung nachweisen lassen. Man muss also annehmen, dass das *COBr* instabil ist und spontan zerfällt. Die nötige Energie kann es hierzu aus dem Übergang des (^5S)-*C*-Atoms in den (^3P)-Zustand erhalten. Diese Anregungsenergie liegt durchaus in der Grössenordnung der Zerfallsenergie einer *C—Br*-Bindung[6]). Ein direkter Zerfall nach 2) $COBr_2 + E = CO + Br + Br'$ ist ebenfalls möglich. (Die Energiebilanz ist die gleiche wie im Fall 1.) Der Zerfall nach

$$\overset{\text{IV}}{COBr_2} + E = \overset{\text{IV}}{COBr} + Br'$$

---

[1]) Siehe W. FINKELNBURG und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 704. 1931, wo diese Fragen diskutiert werden. [2]) GRIMM, Handb. d. Physik **24**, 536. [3]) J. R. BATES und ANDREWS, Pr. Nat. Acad. Washington **14**, 128. 1928. [4]) R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930. H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. **52**, 3139. 1930. [5]) TURNER, Physic. Rev. **27**, 397. 1926. [6]) R. MECKE, loc. cit. H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

und daran anschliessend

$$\overset{\text{IV}}{COBr} \rightarrow \overset{\text{II}}{CO} + Br$$

scheint uns jedoch der wahrscheinlichere zu sein.

Die Ergebnisse der voranstehenden Untersuchung lassen sich bei Annahme dieses Zerfallsmechanismus leicht verstehen. Die Quantenausbeute Eins folgt ohne weiteres hieraus. Da keine stabilen Zwischenprodukte auftreten, ist es klar, dass Fremdgase ohne Einfluss auf den Zerfall sind, und dass es keine durch Brom sensibilisierte Kohlensäurebildung gibt.

Da die Lösung einer $\overset{\text{IV}}{C}—Br$-Bindung einer Dissoziationsenergie von etwa 60 kcal oder mehr bedarf, so ist es verständlich, dass es keinen durch Bromatome induzierten Bromphosgenzerfall gibt. Es wird ebenfalls klar, weshalb der thermische Zerfall in homogener Gasphase gegenüber dem an der Wand zurücktritt. Die Aktivierungsenergie im ersten Falle ist zu gross. Die Rückreaktion

$$CO + Br + Br' + M \rightarrow COBr_2 + M$$

oder

$$CO + Br'_2 + M \quad \rightarrow COBr_2 + M$$

ist aus eben diesem Grunde sehr unwahrscheinlich.

Zusammenfassung.

1. Das thermische Gleichgewicht $COBr_2 \rightleftarrows CO + Br_2$ wurde zwischen 20° und 100° C gemessen. Hieraus ergibt sich für die Bildungswärme bei konstantem Volumen der Wert von 1035 ± 100 cal.

2. Bei gewöhnlicher Temperatur gibt es keinen durch Br-Atome oder durch angeregte Brommoleküle sensibilisierten Bromphosgenzerfall. Desgleichen gibt es keine durch Brom sensibilisierte Kohlensäurebildung.

3. Das Bromphosgen zeigt im Sichtbaren und im langwelligen Ultraviolett keine Absorption. Bei 3200 Å setzt ein Kontinuum ein, dessen Intensität schnell ansteigt und das bei 2100 Å noch andauert.

4. Der photochemische Zerfall in diesem Gebiet geht mit der Quantenausbeute Eins vonstatten. Fremdgase, die kein Licht absorbieren, sind auf die Zerfallsgeschwindigkeit ohne Einfluss. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion beträgt zwischen 10° und 40° C 1·0 für 10°.

5. Als Zerfallsmechanismus wird der folgende angenommen:

$$COBr_2 + E \rightarrow \overset{IV}{COBr} + Br' \quad (\lambda < 3200\ \text{Å})$$
$$\overset{IV}{COBr} \rightarrow \overset{II}{CO} + Br.$$

Ein direkter Zerfall nach $COBr_2 + E \rightarrow CO + Br + Br'$ ist jedoch ebenfalls möglich.

Vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt. Herrn Dr. H.-J. SCHUMACHER danke ich für die Anregung und ständige Förderung der Arbeit.

Herrn Professor Dr. M. BODENSTEIN, dem Leiter des Instituts schulde ich grossen Dank für die Überlassung der experimentellen Hilfsmittel sowie für sein liebenswürdiges Interesse an der Arbeit.

Lebenslauf.

Ich wurde am 6. Mai 1905 als Sohn des Dipl.-Kaufmanns Alfons Bergmann in Reval (Estland) geboren. Zunächst besuchte ich die deutsche Vorschule in Pernau, dann das russische Gymnasium in Orenburg, dann wieder das deutsche Realgymnasium in Pernau und schließlich das Lichterfelder Realgymnasium in Berlin-Lichterfelde, wo ich im Frühjahr 1925 meine Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1925 liess ich mich zum Studium der Chemie bei der Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität Berlin einschreiben, wo ich im Wintersemester 1926/27 meine erste, und im Sommersemester 1928 meine zweite Verbandsprüfung bestand. Vom Wintersemester 1928/29 bis zum Wintersemester 1930/31 arbeitete ich im Institut von Herrn Prof. Dr. Bodenstein. Ich hörte die Vorlesungen von Prof. Dr. Bodenstein, Dessoir, Dieterle, Grossmann, Günther, Kurlbaum, Liebert, Meyer, Nernst, Rosenmund, Simon, Thoms und Stumpf. Allen meinen Lehrern schulde ich großen Dank.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig